

**PAT-NO:** JP401063216A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 01063216 A  
**TITLE:** OXIDE SUPERCONDUCTOR

**PUBN-DATE:** March 9, 1989

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
KONO, TSUKASA	
SADAKATA, NOBUYUKI	
AOKI, SHINYA	
NAKAGAWA, MIKIO	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
FUJIKURA LTD	N/A

**APPL-NO:** JP62220905  
**APPL-DATE:** September 3, 1987

**INT-CL (IPC):** H01B012/06 , C23C014/08 , C23C014/34 , C30B029/22 , H01L039/12

**US-CL-CURRENT:** 204/192.24

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To make it possible to increase critical electric current density by laminating at least one side of a superconductive layer to two or more layers by reciprocally laminating a sputtering superconductive layer belonging to a system formed by a sputtering method and a MBE superconductive layer belonging to a system formed by a molecular beam epitaxy method.

**CONSTITUTION:** An oxide superconductor 1 is composed of three layers: a first superconductive layer 1a formed by a sputtering method on a substrate 2, a second superconductive layer 1b formed by a MBE method on the layer 1a, and a third superconductive layer 1c formed by a sputtering method on the layer 1b. The surface temperature of the substrate 2 in sputtering is made to a 700~1000°C degree, and a sputtering atmosphere is made to an atmosphere, for instance, composed of inert gas such as argon gas. A conductor belonging to an A-B-C-D system is used as an oxygen superconductor, for instance, in the case of an oxide superconductor belonging to a Y-Ba-Cu-O system, the following formula  $Y:Ba:Cu:O=1:2:3:(7-\delta)$  is applied, and  $\delta$  is made to have the range of  $0 \leq \delta \leq 5$ .

**COPYRIGHT:** (C)1989,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-63216

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和64年(1989)3月9日

H 01 B 12/06

Z A A

8623-5E

C 23 C 14/08

8722-4K

14/34

8520-4K

C 30 B 29/22

Z A A

Z-8518-4G

H 01 L 39/12

Z A A

C-8728-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 酸化物超電導体

⑰ 特 願 昭62-220905

⑱ 出 願 昭62(1987)9月3日

⑲ 発 明 者 河 野 宰 東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉電線株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 定 方 伸 行 東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉電線株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 青 木 伸 哉 東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉電線株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 中 川 三 紀 夫 東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉電線株式会社内  
 ⑳ 出 願 人 藤倉電線株式会社 東京都江東区木場1丁目5番1号  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 志賀 正武 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

酸化物超電導体

## 2. 特許請求の範囲

A-B-C-D系

(ただし、AはY, Sc, La, Yb, Er, Ho, Dy等の周期律表第Ⅲa族元素のうち1種あるいは2種以上を表し、BはSr, Ba, Ca等の周期律表第Ⅱa族元素のうち1種あるいは2種以上を表し、CはCu, Ag, Auの周期律表第Ⅰb族元素のうちCuあるいはCuを含む2種以上を表し、DはO, S, Se等の周期律表第Ⅵb族元素およびF, Cl, Br等の周期律表第Ⅶb族元素のうちOあるいはOを含む2種以上を表す。)の酸化物超電導体であって、

スパッタリング法により形成された上記A-B-C-D系のスパッタリング超電導層と分子線エピタキシー(MBE)法により形成された上記A-B-C-D系のMBE超電導層とを交互に積層して、上記スパッタリング超電導層およびMBE超

電導層のうち少なくとも一方の超電導層を2層以上積層してなることを特徴とする酸化物超電導体。

## 3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

この発明は、例えばジョセフソン素子、超電導記憶素子等の超電導デバイス、超電導マグネット用コイルなどとして使用可能な酸化物超電導体に関する。

「従来の技術」

近時、常電導状態から超電導状態に遷移する臨界温度( $T_c$ )が液体窒素温度以上の高い値を示す酸化物系の超電導体が種々発見されつつある。そして、このような酸化物系の超電導体は、冷却に液体ヘリウムを用いる必要のある合金系あるいは金属間化合物系超電導体に比べて格段に有利な冷却条件で使用できることから、実用上極めて有望な超電導材料とされている。

ところで、このような酸化物超電導体における臨界温度( $T_c$ )や臨界電流密度( $J_c$ )等の超電導特性は、製造方法、製造条件などの種々のファクタ

一により変動することが知られている。そして、比較的良好な超電導特性の酸化物超電導体を得る方法としては、現在のところ、スパッタリング法、分子線エビタキシー(以下、MBEと言う。)法等の薄膜形成手段が注目されている。

「発明が解決しようとする問題点」

ところが、スパッタリング法を用いれば、結晶配向を制御できることから、高い臨界電流密度を示す酸化物超電導体を得ることができるが、成膜速度が遅いため、長時間かけても膜厚の厚い酸化物超電導体を得ることが難しい問題がある。この点について、具体例を示せば、基板上に生成させた $YBa_2Cu_3O_x$ 組成( $x=7-\delta, 0 \leq \delta \leq 5$ )の酸化物超電導体の臨界温度は92.5 Kであり、臨界電流密度(基板の板面に平行な方向の電流密度)は $1 \times 10^6 A/cm^2$ であったが、この酸化物超電導体の膜厚を $1 \mu m$ 厚とするのに約10時間も必要であった。

また、MBE法を用いれば、成膜速度を上記のスパッタリング法より速くすることができるから、

この例の酸化物超電導体1は、基体2の表面に形成されたものであって、この基体2上にスパッタリング法によって形成された第一の超電導層1a(スパッタリング超電導層)と、この第一の超電導層1a上にMBE法によって形成された第二の超電導層1b(MBE層)と、この第二の超電導層1b上にスパッタリング法によって形成された第三の超電導層1c(スパッタリング超電導層)との3層からなるものである。

このような酸化物超電導体1の形成方法について説明する。

まず、基体2を用意する。この基体2には、例えば板材、線材、テープ材、筒状体、柱状体など種々の形状のものが用いられる。そして、このような基体2の形成材料としては、酸化物超電導体の生成時に発生する高熱に耐え得る耐熱材料が選ばれ、具体的には銀、金、白金、ステンレス、アルミニウム、銅等の金属材料、これらの合金材料、あるいは金属または金属材料の窒化物、炭化物、 $SrTiO_3$ (チタン酸ストロンチウム)、 $Al_2O_3$ (酸

比較的膜厚の厚い酸化物超電導体の形成が容易であるが、成膜速度を速くした場合、結晶配向の制御が極めて難しくなるため、高い臨界電流を得ることが難しいという問題がある。

したがって、これらの方法によって製造された酸化物超電導体に流せる超電導電流量には限界があり、いずれも実用に供するには不満がある。

「問題点を解決するための手段」

そこで、この発明においては、スパッタリング法により形成された上記A-B-C-D系のスパッタリング超電導層と分子線エビタキシー(MBE)法により形成された上記A-B-C-D系のMBE超電導層とを交互に積層して、上記スパッタリング超電導層およびMBE超電導層のうち少なくとも一方の超電導層を2層以上積層してなる酸化物超電導体を提供するようにした。

以下、この発明を二つの例を挙げて詳細に説明する。

この発明の酸化物超電導体の一例を第1図に示す。

化アルミニウム)、Si(シリコン)、 $Si-SiO_2$ (シリカ)、 $LiNbO_3$ (ニオブ酸リチウム)、サファイア、ルビー等の結晶材料などが好適に用いられている。

次に、このような基体2の表面に3層構造の酸化物超電導体1を形成する。ここでの酸化物超電導体1の形成工程は、連続した三つの工程からなっている。すなわち、第1の工程ではスパッタリング法を用いて第一の超電導層1aを形成し、第2の工程ではMBE法を用いて上記第一の超電導層1aを成長核として第一の超電導層1a上に第二の超電導層1bを形成し、第3の工程ではスパッタリング法を用いて第二の超電導層1b上に第三の超電導層1cを形成する。

第1の工程におけるスパッタリング法としては、絶縁物のスパッタリングに適した高周波スパッタリング法が好適であるが、これ以外にマグネトロンスパッタリング法などの種々のスパッタリング法も使用可能である。そして、スパッタリング時の基体2の表面温度は、700～1000℃程度

とされ、スパッタリング雰囲気は、例えばアルゴンガス、窒素ガスなどの不活性なガスからなる雰囲気とされる。また、この工程では、予め酸化物超電導体の種類、組成などに応じてターゲットは、酸化物超電導体、酸化物超電導体を構成する元素を含む材料あるいはこの材料と上記酸化物超電導体との混合材料などを仮焼、焼結するなどして得ることができる。

このような酸化物超電導体としては、 $A-B-C-D$ 系(ただし、 $A$ は $Y, Sc, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ の周期律表第Ⅲa族元素のうち1種あるいは2種以上をあらわし $B$ は $Sr, Ba, Ca, Be, Mg, Ra$ の周期律表第Ⅱa族元素のうち1種あるいは2種以上を表し、 $C$ は $Cu, Ag, Au$ の周期律表第Ⅰb族元素のうち $Cu$ あるいは $Cu$ を含む2種以上を表し、 $D$ は $O, S, Se, Te, Po$ 等の周期律表第Ⅵb族元素および $F, Cl, Br, I, At$ 等の周期律表第Ⅶb族元素のうち $O$ あるいは $O$ を含む2種以上を表す。)のものが用いられる。そして、この酸化物超電導

記第一の超電導層1aを成長核として第二の超電導層1bがエピタキシャル成長する。上記A元素を含む分子線源としては、A元素またはこのA元素と上記D元素との化合物が用いられ、上記B元素を含む分子線源としては、B元素またはこのB元素と上記D元素との化合物が用いられ、上記C元素を含む分子線源としては、C元素またはこのC元素と上記D元素との化合物を用いられる。

第2の工程で形成された第二の超電導層1bは、第一の超電導層1aの良好な結晶配向性にならって結晶配向が揃い、良好な超電導性を示すものとなる。

そして、このようにして基体2上に第一超電導層1aおよび第二の超電導層1bを形成した後、第二の超電導層1b上に上記第一の超電導層1aを形成した方法と同様な方法によって第3の超電導層1cを形成する。

このようにして形成された酸化物超電導体1に対しては、必要に応じて酸素ガスを含む雰囲気中で熱処理することができる。この熱処理は、例え

体の各構成元素の組成は、例えば $Y-Ba-Cu-O$ 系酸化物超電導体の場合、 $Y:Ba:Cu:O=1:2:3:(7-\delta)$ とされ、 $\delta$ は $0 \leq \delta \leq 5$ の範囲とされる。

そして、このような第1の工程により形成された第一の超電導層1aは、その膜厚が薄いものであるが、結晶配向が制御されていることから、特に臨界電流密度( $J_c$ )などの超電導特性が良好なものとなる。

次に、この第一の超電導層1a上に、MBE法により第二の超電導層1bを形成する。この工程は、 $1 \times 10^{-8}$  Torr以下という高真空において、A元素を含む分子線源とB元素を含む分子線源とC元素を含む分子線源とを加熱してこれら分子線源からそれぞれ分子線を発生させると共に、上記第一の超電導層1aが形成されている基体2を加熱し、この基体2上の第一の超電導層1a上へ向けて上記分子線を照射することにより行なわれる。このようにすると、これら分子線が上記第一の超電導層1a上に到達したときに互いに反応し、上

ば処理温度 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、処理時間1～数百時間の条件で行なわれる。このような熱処理により、酸化物超電導体1内の各構成元素が互いに十分に反応し合うことから、酸化物超電導体1における超電導特性の向上を図ることができる。なお、この熱処理時の雰囲気には、酸素ガス以外に $S, Se$ 等の周期律表第Ⅵb族元素のガスおよび $F, Cl, Br$ 等の周期律表第Ⅶb族元素のガスを含めることもできる。これらの元素ガスは、得られる酸化物超電導体の構成元素の一部として超電導特性の向上に寄与するものとなる。また、酸化物超電導体1が形成された基体2として銀、金、白金等の貴金属からなるものを用いれば、熱処理雰囲気中の酸素が基体2の内部を透過することから、第一の超電導層1aにも酸素を十分に供給でき、この点においても超電導特性を向上させることが可能となる。

このような酸化物超電導体1にあっては、基体2上にスパッタリング法により第一の超電導層1aを形成し、この第一の超電導層1a上にMBE

法により第二の超電導層 1b を形成し、その上に第三の超電導層 1c を形成したので、第一の超電導層 1a の良好な結晶配向性にならって第二の超電導層 1b および第三の超電導層 1c の結晶配向が揃うことから、これら各層からなる酸化物超電導体 1 全体の結晶配向が良好に制御され、高い臨界電流密度を示すものとなる。また、表面に露出している第三の超電導層 1c をスパッタリング法により形成して臨界電流密度に余裕を持たせてあるので、その表面に機器、配線材料などを接続した場合にも接続部の劣化による臨界電流密度の低下は問題にならない。さらに、この酸化物超電導体 1 に対して酸素雰囲気中で熱処理すれば、酸化物超電導体 1 の内部に酸素を十分に供給でき、酸化物超電導体 1 における超電導特性の向上を図ることができる。

第 2 図は、この発明の酸化物超電導体の一例を示す図である。

この例の酸化物超電導体 3 は、基体 2 の表面に形成されたものであって、この基体 2 上に MBE

電導層上に厚さ  $1.0\mu\text{m}$  の MBE 超電導層を形成し、その後、この MBE 超電導層上に上記スパッタリング超電導層と同様にして厚さ  $0.2\mu\text{m}$  のスパッタリング超電導層を形成した。そして、このようにした後、さらに酸素雰囲気中において  $900^\circ\text{C}$  で 1 時間熱処理した。

この結果、得られた酸化物超電導体は、その臨界温度が  $93.1\text{K}$  で、 $77\text{K}$  における臨界電流密度が  $3.5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  であった。

#### 「発明の効果」

この発明の酸化物超電導体によれば、スパッタリング法により形成された上記 A-B-C-D 系のスパッタリング超電導層と分子線エビタキシー (MBE) 法により形成された上記 A-B-C-D 系の MBE 超電導層とを交互に積層して、上記スパッタリング超電導層および MBE 超電導層のうち少なくとも一方の超電導層を 2 層以上積層したので、薄膜層を複数積層させたことによって単一層からなる酸化物超電導体より臨界電流密度を高めることができる上、少なくとも一つの MBE 超

法によって形成された第一の超電導層 3a とこの第一の超電導層 3a 上にスパッタリング法によって形成された第二の超電導層 3b とこの第二の超電導層 3b 上に MBE 法によって形成された第三の超電導層 3c との 3 層からなるものである。

このような酸化物超電導体 3 によれば、3 層の超電導層のうち 2 層を MBE 法により形成したので、短時間で所望の膜厚を確保することができる上、MBE 法により形成した第三の超電導層 3c をスパッタリング法によって形成された第二の超電導層 3b の上に形成したので、この第三の超電導層 3c が第二の超電導層 3b を成長核として成長し、これにより結晶配向性が揃って臨界電流密度を高めることができる。

#### 「実施例」

$\text{Y}(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{Cu}_3(\text{O}_{0.85}\text{F}_{0.05})_7$  をターゲットとして厚さ  $0.5\mu\text{m}$  の Ag テープに厚さ  $0.2\mu\text{m}$  のスパッタリング超電導層を形成し、次いで、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{O}_{0.85}\text{F}_{0.05})$  をそれぞれ分子線源として上記スパッタリング超

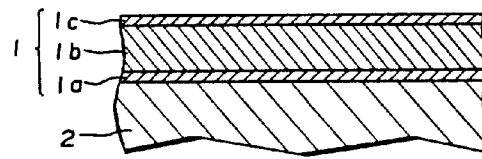
電導層がスパッタリング超電導層の上に形成されることとなり、これによりこの MBE 超電導層がすぐ下のスパッタリング超電導層を成長核として結晶配向を揃えて成長しする。したがって、比較的成長速度の速い MBE 超電導層を結晶配向を揃えた状態で形成することができ、膜厚を厚くし、かつ臨界電流密度も高めることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図、第 2 図は、この発明を示す図であって、第 1 図は酸化物超電導体の概略断面図、第 2 図は他の酸化物超電導体の概略断面図である。

出願人 藤倉電線株式会社

第1図



第2図

